

Docket No.: 43888-291

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Masatoshi NAGAYAMA, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: January 05, 2004	:	Examiner: Not yet assigned
	:	
For:		METHOD OF PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2003-002893, filed January 9, 2003

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:tlb
Facsimile: (202) 756-8087
Date: January 5, 2004



43888-291
NAGAYAMA
January 5, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 月 9 日

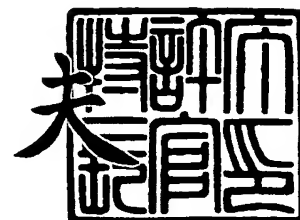
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 0 2 8 9 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 0 2 8 9 3]

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 0 9 1



【書類名】 特許願

【整理番号】 2205040210

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/58
H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 永山 雅敏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 芳澤 浩司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1



【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) n_x モルのマグネシウム、 n_y モルの元素 M (ただし、元素 M は、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca よりなる群から選択される少なくとも 1 種)、 $n(1-x-y)$ モルのコバルト、および n_z モルのリチウムを含む原料混合物 ($0 < n$) を、 x 、 y および z が、

(イ) $0.97 \leq (1/z) \leq 1$ 、

(ロ) $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、および

(ハ) $0.001 \leq y \leq 0.03$

を満たすように調製する工程、ならびに

(b) 前記原料混合物を $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ で酸化雰囲気中で焼成する工程を有する非水電解質二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項 2】 工程 (b) の後に、前記原料混合物の焼成物を $300 \sim 750^\circ\text{C}$ で再焼成する工程を有する請求項 1 記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項 3】 前記原料混合物が、コバルトとマグネシウムとの共晶水酸化物または共晶酸化物を含む請求項 1 記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池の正極に用いられる活物質の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

非水電解質二次電池の正極に用いられる活物質としては、コバルト酸リチウムなどのリチウム含有遷移金属酸化物が広く用いられている。これらの金属酸化物は、コバルト塩、リチウム塩などからなる原料混合物を高温で焼成して製造されている。しかし、活物質にリチウム塩が残存すると、活物質が塩基性を呈するこ

とから、これを防止するために、原料混合物に含まれるコバルトをリチウムよりも過剰にすることが提案されている（特許文献1参照）。

【0003】

一方、原料混合物に含まれるコバルトをリチウムよりも過剰にすると、酸化コバルト (Co_3O_4) などの副生成物が活物質に混入し、電池の容量低下やガス発生の原因になることがある。そこで、逆に、原料混合物に含まれるリチウムをコバルトよりも過剰にすることも提案されている（特許文献2参照）。

【0004】

上記のように、原料混合物に含まれるコバルトとリチウムの比率を制御する検討が行われているが、従来の活物質は、元来、熱安定性が不十分である。そのため、どのような比率で活物質を調製しても、電池が過充電状態になると、活物質が酸素発生を伴って分解する傾向がある。

原料混合物を高温で焼成すれば、結晶構造の安定化を図ることができると考えられる。しかし、あまりに高温で活物質の合成を行うと、酸素放出により、活物質の結晶構造に酸素欠損が生じてしまう。例えば、 1000°C 以上の高温で合成を行なうと、活物質の酸素欠損が非常に多くなる。そのような活物質を用いて作製された非水電解質二次電池は、容量低下やサイクル特性の劣化が著しくなる。

【0005】

一方、代表的な正極活物質であるコバルト酸リチウムの耐熱性を向上させる別の手段として、 LiCoO_2 のCo原子の一部を他の金属元素で置換することが提案されている（特許文献3参照）。例えば、原料混合物にマグネシウムを添加すると、ある程度の容量低下を伴うが、活物質の結晶構造が安定化する。従って、比較的熱安定性の高い活物質を得ることができる。しかし、上記のように、活物質の結晶構造に酸素欠損が生じる懸念があることから、あまり高温での活物質の合成は検討されていない。

また、原料混合物にマグネシウムを添加した場合、相対的にリチウムが不足すると、 Co_3O_4 に加え、 MgO が副生成物として活物質に含まれることになる。 MgO は、電池内におけるガス発生の原因となる他、 MgO が遊離すると、容量低下に見合った結晶構造の安定化が得られなくなる。

【0006】

【特許文献1】

特許第3252433号公報

【特許文献2】

特開平6-338323号公報

【特許文献3】

特開2002-198051号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、活物質の合成に用いる原料混合物においてLi量を過剰にした上で、原料混合物にMgを添加することにより、従来は採用することができなかった高温での焼成においても、粒子の焼結を防止するとともにリチウム欠損と酸素欠損の発生を抑制することを可能にしたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、従来までは酸素欠損が生じるという理由で採用されなかった高温領域において、非水電解質二次電池用正極活物質の原料混合物を焼成することを可能にしたものである。そのような高温で原料混合物を焼成することにより、生成物である正極活物質の結晶構造の安定化を図ることができ、過充電時においても高い耐熱性を保持する非水電解質二次電池を得ることが可能になる。

【0009】

すなわち、本発明は、(a) n_x モルのマグネシウム、 n_y モルの元素M（ただし、元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種）、 $n(1-x-y)$ モルのコバルト、および n_z モルのリチウムを含む原料混合物（ $0 < n$ ）を、 x 、 y および z が、(イ) $0.97 \leq (1/z) \leq 1$ 、(ロ) $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、および(ハ) $0.001 \leq y \leq 0.03$ を満たすように調製する工程、ならびに(b) 前記原料混合物を1000～1100℃で酸化雰囲気中で焼成する工程、を有する非水電解質二次電池用正極活物質の製造法に関する。

本発明の製造法は、工程（b）の後に、前記原料混合物の焼成物を 300～750℃で再焼成する工程を有することが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の製造法は、原料混合物を調製する工程（a）と、前記原料混合物を 1000～1100℃で酸化雰囲気中で焼成する工程（b）とを有する。

前記原料混合物は、リチウム源、コバルト源、マグネシウム源および元素M源からなる。ただし、コバルト源、マグネシウム源および元素M源から選ばれる2種以上は、複合物を形成していてもよい。例えば、コバルト源とマグネシウム源には、コバルトとマグネシウムとの共晶水酸化物または共晶酸化物を、コバルト源とマグネシウム源と元素M源には、コバルトとマグネシウムと元素Mとの共晶水酸化物または共晶酸化物を用いることができる。

【0011】

リチウム源には、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】

コバルト源には、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酸化コバルト、フッ化コバルト等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】

マグネシウム源には、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、フッ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、蓆酸マグネシウム、硫化マグネシウム、水酸化マグネシウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0014】

元素M源には、例えば、以下を用いることができる。

アルミニウム源には、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニ

ウム、フッ化アルミニウム、硫酸アルミニウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0015】

チタン源には、酸化チタン、フッ化チタン等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】

ストロンチウム源には、酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、蓚酸ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、硫化ストロンチウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】

マンガン源には、酸化マンガン、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、フッ化マンガン、塩化マンガン、オキシ水酸化マンガン等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】

ニッケル源には、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、酸化ニッケル等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】

カルシウム源には、酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫化カルシウム、水酸化カルシウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0020】

工程(a)では、 n_x モルのマグネシウム、 n_y モルの元素M、 $n(1-x-y)$ モルのコバルト、および n_z モルのリチウムを含む原料混合物($0 < n$)を、 x 、 y および z が、(イ) $0.97 \leq (1/z) \leq 1$ 、(ロ) $0.005 \leq x$

≤ 0.1 、および (ハ) $0.001 \leq y \leq 0.03$ を満たすように調製する。従って、生成する活物質の組成は、 $Li_zCo_{1-x-y}Mg_xMyO_2$ で表すことができる。

【0021】

$0.97 \leq (1/z) \leq 1$ を満たす場合、高温焼成を行う場合でも、活物質におけるリチウム欠損の発生が抑制され、構造安定性の高い活物質を得ることが可能になる。 $1/z$ が 0.97 未満になると、リチウムが過剰になりすぎ、活物質が比較的強いアルカリ性を呈して電極形成時の安定性が損なわれ、また、Al 芯材の腐蝕が起こる場合がある。 $1/z$ が 1 以下であればリチウム欠損の発生を抑制する効果は得られるが、活物質の構造安定性をより高めるためには、 $1/z$ が 0.99 以下であることが特に好ましい。

【0022】

一方、 $1/z$ が 1 を超えると、高性能活物質の合成に必要なリチウムが不足する。すなわち、活物質に含まれる Co_3O_4 、 MgO 、元素 M の酸化物などの副生成物の含有率が高くなり、 Co_3O_4 や MgO に起因する電池内部でのガス発生、活物質中の Mg 量が相対的に減少することによる活物質の熱安定性の低下、容量低下などが起こる。

【0023】

マグネシウムは、酸素との結合力が非常に高いと考えられている。従って、活物質の原料混合物にマグネシウム源を添加することにより、活物質に酸素欠損が生じるのを抑制する効果が得られる。また、マグネシウムには、活物質の合成の際に、粒子の焼結を抑制する効果があると考えられる。

【0024】

上記のように、原料混合物に含まれる Li 量を過剰にしたことにより、活物質におけるリチウム欠損の発生が抑制されている上に、Mg の添加により、活物質における酸素欠損の発生も抑制されている。このような Mg 添加の効果と Li 過剰の効果が同時に奏されることにより、原料混合物の極めて高温での焼成が可能になる。すなわち、従来は採用されてこなかった 1000°C 以上の高温で原料混合物の焼成を行ったとしても、活物質におけるリチウム欠損や酸素欠損の発生が

大きく抑制される。そして、高温焼成の結果、極めて結晶性が高く、構造安定性に優れた活物質が生成する。

【0025】

上記のようなMgの効果を得るためには、 $0.005 \leq x \leq 0.1$ を満たす必要がある。xが0.005未満では、Mgが少なすぎて、十分な効果が得られない。一方、xが0.1を超えると、Mgが多すぎて、活物質の容量低下が問題になる。ただし、容量低下が許容できる範囲では、Mg量が多いほど好ましく、できれば $0.08 \leq x$ であることが好ましい。

【0026】

元素Mは、サイクル特性の向上のために必要な元素である。Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaのなかでは、特に、Al、Mn、Niを用いることが好ましい。元素Mの効果を得るには、少なくとも $0.001 \leq y$ を満たす必要があるが、 $0.03 < y$ になると、活物質の容量低下が問題になる。

【0027】

工程(b)では、原料混合物を $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ で、酸化雰囲気で焼成する。焼成温度が 1000°C 未満では、活物質の結晶性を従来よりも高めることが困難であり、構造安定性に極めて優れた活物質を得ることができない。一方、焼成温度が 1100°C を超えると、リチウム欠損や酸素欠損を抑制することが困難になり、却って活物質の構造安定性が低下する。焼成は5～20時間行うことが好ましい。

【0028】

本発明の製造法においては、工程(b)の後に、焼成物を $300 \sim 750^\circ\text{C}$ で、酸化雰囲気下で再焼成することにより、酸素欠損をさらに抑制することが可能である。酸素欠損をさらに抑制する効果を得るためには、焼成温度にもよるが、5～10時間の再焼成を行うことが効果的である。再焼成は、酸素雰囲気または空気雰囲気下で行うことが好ましい。

【0029】

【実施例】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

《実施例 1》

(イ) 正極活物質の調製

コバルトと、マグネシウムとを、0.945 : 0.05 のモル比で含む共晶水酸化物を調製した。

この共晶水酸化物と、水酸化アルミニウムと、炭酸リチウムとを混合し、コバルトと、マグネシウムと、アルミニウムと、リチウムとを、0.945 : 0.05 : 0.005 : 1.01 のモル比で含む原料混合物を得た。

【0030】

次に、得られた原料混合物を、1050℃で、空気雰囲気下で10時間焼成することにより、正極活物質 $Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Al_{0.005}O_2$ を得た。この活物質は、 $1/z = 0.99$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

【0031】

(ロ) 正極の作製

100重量部の上記 $Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Al_{0.005}O_2$ に、導電剤としてアセチレンブラックを3重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレンを7重量部、カルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液を100重量部添加し、攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。次いで、厚さ30 μm のアルミニウム箔芯材の両面に前記正極合剤を塗布し、乾燥した。次いで、乾燥した塗膜を芯材とともにローラで圧延し、所定寸法に裁断して、正極とした。正極には、アルミニウム製正極リードを溶接した。

【0032】

(ハ) 負極の作製

鱗片状黒鉛を平均粒径が約20 μm になるように粉碎・分級した。得られた鱗片状黒鉛100重量部に、結着剤としてスチレン/ブタジエンゴムを3重量部、カルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液を100重量部添加し、攪拌・混合し、ペースト状負極合剤を得た。次いで、厚さ20 μm の銅箔芯材の両面に前記負極合剤を塗布し、乾燥した。次いで、乾燥した塗膜を芯材とともにローラで圧延し、所定寸法に裁断して、負極とした。負極には、ニッケル製負極リードを

溶接した。

【0033】

(二) 非水電解液

30体積%のエチレンカーボネートと70体積%の γ -ブチロラクトンとの混合溶媒に、1mol/Lの濃度で LiBF_4 を溶解して、非水電解液を調製した。

【0034】

(ホ) 電池の組み立て

図1に示すような角型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

まず、正極と負極とを、厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを介して捲回して、電極群70を構成した。正極と負極には、それぞれアルミニウム製正極リード71およびニッケル製負極リード72を溶接した。電極群の上部にポリエチレン樹脂製の絶縁板73を装着し、電池ケース74内に収容した。正極リードの他端は、下記の所定の安全弁77を有する封口板78の下面にスポット溶接した。また、負極リードの他端は、封口板の中心部にある端子孔に絶縁材料76を介して挿入されているニッケル製負極端子75の下部と電氣的に接続した。電池ケースの開口端部と封口板の周縁部とをレーザー溶接してから、封口板に設けてある注入孔から所定量の非水電解液を注液した。最後に注入孔をアルミニウム製の封栓79で塞ぎ、レーザー溶接で注液孔を密封して、電池を完成させた。

【0035】

(ヘ) 評価

得られた電池を、1Cの電流値で電池電圧が4.7Vになるまで充電した。そして、過充電状態の電池を分解して、正極を取り出し、正極合剤を採取した。次いで、正極合剤を $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱してDSC測定（示差走査熱量測定）を行い、酸素の発生挙動を調べた。酸素発生スペクトルのピークに対応する温度（以下、ピーク温度という）を表1に示す。

【0036】

《実施例2～6》

実施例 2～6 においては、正極活物質の調製において、水酸化アルミニウムの代わりに、それぞれ酸化チタン、水酸化ストロンチウム、酸化マンガン、水酸化ニッケルおよび水酸化カルシウムを用いた。

上記以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 、実施例 3 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$ 、実施例 4 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$ 、実施例 5 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$ 、および実施例 6 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。これらの活物質は、 $1/z = 0.99$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

【0037】

各実施例においては、上記活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0038】

【表 1】

	組成	$1/z$	焼成温度	耐熱試験
実施例 1	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	241°C
実施例 2	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	236°C
実施例 3	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	239°C
実施例 4	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	231°C
実施例 5	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	233°C
実施例 6	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	240°C

【0039】

《実施例 7》

原料混合物を、1050°C で、空気雰囲気下で 10 時間焼成したのち、700°C で、空気雰囲気下で 10 時間再焼成したこと以外、実施例 1 と同様にして、正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。この活物質は、 $1/z = 0.99$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

【0040】

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表

2 に示す。

【0041】

《実施例 8～12》

実施例 8～12 においては、正極活物質の調製において、水酸化アルミニウム
の代わりに、それぞれ酸化チタン、水酸化ストロンチウム、酸化マンガン、水酸
化ニッケルおよび水酸化カルシウムを用いた。

上記以外は、実施例 7 と同様にして、実施例 8 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 、実施例 9 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$ 、実施例 10 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$ 、
実施例 11 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$ 、および実施
例 12 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。これらの
活物質は、 $1/z = 0.99$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

【0042】

各実施例においては、上記活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、
角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した
。結果を表 2 に示す。

【0043】

【表 2】

	組成	$1/z$	焼成温度	再焼成温度	耐熱試験
実施例 7	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	700°C	251°C
実施例 8	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	700°C	243°C
実施例 9	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	700°C	250°C
実施例 10	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	700°C	249°C
実施例 11	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	700°C	246°C
実施例 12	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	700°C	250°C

【0044】

《比較例 1》

コバルト源である酸化コバルトと、炭酸リチウムとを混合し、コバルトと、リ
チウムとを、1 : 1.01 のモル比で含む原料混合物を得た。

次に、得られた原料混合物を、900°C で、空気雰囲気下で 10 時間焼成する
ことにより、正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{CoO}_2$ を得た。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【0045】

《比較例 2》

比較例 1 と同様の原料混合物を、1050℃で、空気雰囲気下で 10 時間焼成することにより、正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{CoO}_2$ を得た。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【0046】

《比較例 3》

比較例 1 と同様の原料混合物を、1050℃で、空気雰囲気下で 10 時間焼成した後、700℃で、空気雰囲気下で 10 時間焼成することにより、正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{CoO}_2$ を得た。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【0047】

【表 3】

	組成	1/z	焼成温度	再焼成温度	耐熱試験
比較例 1	$\text{Li}_{1.01}\text{CoO}_2$	0.99	900℃	—	112℃
比較例 2	$\text{Li}_{1.01}\text{CoO}_2$	0.99	1050℃	—	112℃
比較例 3	$\text{Li}_{1.01}\text{CoO}_2$	0.99	1050℃	700℃	124℃

【0048】

《比較例 4》

実施例 1 と同様の原料混合物を、900℃で、空気雰囲気下で 10 時間焼成することにより、正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。この活物質は、 $1/z = 0.99$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

【0049】

《比較例 5～9》

比較例 5～9 においては、正極活物質の調製において、水酸化アルミニウムの代わりに、それぞれ酸化チタン、水酸化ストロンチウム、酸化マンガン、水酸化ニッケルおよび水酸化カルシウムを用いた。

上記以外は、比較例 4 と同様にして、比較例 5 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 、比較例 6 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$ 、比較例 7 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$ 、比較例 8 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$ 、および比較例 9 の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。これらの活物質は、 $1/z=0.99$ 、 $x=0.05$ 、 $y=0.005$ を満たしている。

【0050】

各比較例においては、上記活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

【0051】

【表 4】

	組成	$1/z$	焼成温度	耐熱試験
比較例4	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	900℃	120℃
比較例5	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	900℃	118℃
比較例6	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	900℃	121℃
比較例7	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	900℃	119℃
比較例8	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	900℃	117℃
比較例9	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	900℃	120℃

【0052】

《比較例 10》

実施例 1 と同様の共晶水酸化物と、水酸化アルミニウムと、炭酸リチウムとを混合し、コバルトと、マグネシウムと、アルミニウムと、リチウムとを、0.9

45:0.05:0.005:0.97 のモル比で含む原料混合物を得た。

この原料混合物を、1050℃で、空気雰囲気下で10時間焼成することにより、正極活物質 $\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。この活物質は、 $1/z = 1.03$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例1と同様に評価した。結果を表5に示す。

【0053】

《比較例11～15》

比較例11～15においては、正極活物質の調製において、水酸化アルミニウムの代わりに、それぞれ酸化チタン、水酸化ストロンチウム、酸化マンガン、水酸化ニッケルおよび水酸化カルシウムを用いた。

上記以外は、比較例10と同様にして、比較例11の正極活物質 $\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 、比較例12の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$ 、比較例13の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$ 、比較例14の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$ 、および比較例15の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。これらの活物質は、 $1/z = 1.03$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

【0054】

各比較例においては、上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例1と同様に評価した。結果を表5に示す。

【0055】

【表 5】

	組成	1/z	焼成温度	耐熱試験
比較例10	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.03	1050°C	115°C
比較例11	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	1.03	1050°C	112°C
比較例12	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	1.03	1050°C	120°C
比較例13	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	1.03	1050°C	115°C
比較例14	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$	1.03	1050°C	114°C
比較例15	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$	1.03	1050°C	120°C

【0056】

《実施例13～15および比較例16～18》

次に、原料混合物の焼成温度について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の焼成温度を表6に示すように変化させたこと以外、実施例1と同様にして、正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例1と同様に評価した。結果を表6に示す。

表6から明らかなように、焼成温度が1000°C未満の低温領域および1000°Cを超える高温領域の場合、活物質の耐熱性は顕著に低下した。

【0057】

【表 6】

	組成	1/z	焼成温度	耐熱試験
比較例16	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	900°C	120°C
比較例17	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	980°C	128°C
実施例13	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1000°C	203°C
実施例14	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	241°C
実施例15	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1100°C	211°C
比較例18	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1120°C	160°C

【0058】

《実施例16～19および比較例19～20》

次に、活物質におけるLi含有率（1/z値）について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例1と同様にして、表7に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1

と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 7 に示す。

表 7 から明らかなように、 $1/z$ が 1.01 の場合には、活物質の耐熱性が低く、その上、容量低下が生じた。一方、 $1/z$ が 0.97 未満、すなわち 0.96 の場合には、活物質の耐熱性は優れていたが、活物質のアルカリ性が強すぎて、安定な極板の製造が困難であった。

【0059】

【表 7】

	組成	$1/z$	焼成温度	耐熱試験
比較例 19	$\text{Li}_{1.04}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.96	1050°C	239°C
実施例 16	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.97	1050°C	240°C
実施例 17	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	241°C
実施例 18	$\text{Li}_{1.005}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.995	1050°C	224°C
実施例 19	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.00	1050°C	219°C
比較例 20	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	115°C

【0060】

《実施例 20～26 および比較例 21》

次に、活物質における Mg 含有率 (x 値) について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例 1 と同様にして、表 8 に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 8 に示す。

表 8 から明らかなように、x が 0.005 未満、すなわち 0.004 では、Mg が少なすぎて、活物質の耐熱性は顕著に低下したが、x が 0.005 以上の場合には、活物質の耐熱性はいずれも優れていた。

【0061】

【表 8】

	組成	x	1/z	焼成温度	耐熱試験
比較例21	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.991}\text{Mg}_{0.004}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.004	0.99	1050°C	129°C
実施例20	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	0.99	1050°C	222°C
実施例21	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.985}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.01	0.99	1050°C	223°C
実施例22	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.975}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.02	0.99	1050°C	226°C
実施例23	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.965}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.03	0.99	1050°C	234°C
実施例24	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.05	0.99	1050°C	241°C
実施例25	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.915}\text{Mg}_{0.08}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.08	0.99	1050°C	250°C
実施例26	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.895}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.1	0.99	1050°C	251°C

【0062】

《実施例 27～30 および比較例 22～23》

次に、元素MとしてAlを用いた場合において、活物質におけるAlの含有率（y 値）について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例1と同様にして、表9に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例1と同様に評価した。結果を表9に示す。

【0063】

【表 9】

	組成	y	1/z	焼成温度	耐熱試験
比較例22	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9492}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0008}\text{O}_2$	0.0008	0.99	1050°C	232°C
実施例27	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	0.001	0.99	1050°C	236°C
実施例28	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	0.99	1050°C	241°C
実施例29	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	0.01	0.99	1050°C	241°C
実施例30	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	0.03	0.99	1050°C	242°C
比較例23	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	0.05	0.99	1050°C	241°C

【0064】

《実施例 31～34 および比較例 24～25》

次に、元素MとしてTiを用いた場合において、活物質におけるTiの含有率（y 値）について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例2と同様にして、表10に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例1

と同様に評価した。結果を表10に示す。

【0065】

【表10】

	組成	y	1/z	焼成温度	耐熱試験
比較例24	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9432}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.0008}\text{O}_2$	0.0008	0.99	1050℃	229℃
実施例31	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	0.001	0.99	1050℃	229℃
実施例32	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	0.99	1050℃	236℃
実施例33	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	0.01	0.99	1050℃	235℃
実施例34	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$	0.03	0.99	1050℃	236℃
比較例25	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	0.05	0.99	1050℃	235℃

【0066】

《実施例35～38および比較例26～27》

次に、元素MとしてSrを用いた場合において、活物質におけるSrの含有率(y値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例3と同様にして、表11に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例1と同様に評価した。結果を表11に示す。

【0067】

【表11】

	組成	y	1/z	焼成温度	耐熱試験
比較例26	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9492}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.0008}\text{O}_2$	0.0008	0.99	1050℃	231℃
実施例35	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.001}\text{O}_2$	0.001	0.99	1050℃	234℃
実施例36	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	0.99	1050℃	239℃
実施例37	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_2$	0.01	0.99	1050℃	241℃
実施例38	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$	0.03	0.99	1050℃	240℃
比較例27	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$	0.05	0.99	1050℃	240℃

【0068】

《実施例39～42および比較例28～29》

次に、元素MとしてMnを用いた場合において、活物質におけるMnの含有率(y値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例4と同様にして、表12に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例

1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例1と同様に評価した。結果を表12に示す。

【0069】

【表12】

	組成	y	1/z	焼成温度	耐熱試験
比較例28	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9492}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.0008}\text{O}_2$	0.0008	0.99	1050°C	228°C
実施例39	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.001}\text{O}_2$	0.001	0.99	1050°C	229°C
実施例40	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	0.99	1050°C	231°C
実施例41	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	0.01	0.99	1050°C	233°C
実施例42	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$	0.03	0.99	1050°C	234°C
比較例29	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	0.05	0.99	1050°C	232°C

【0070】

《実施例43～46および比較例30～31》

次に、元素MとしてNiを用いた場合において、活物質におけるNiの含有率(y値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例5と同様にして、表13に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例1と同様に評価した。結果を表13に示す。

【0071】

【表13】

	組成	y	1/z	焼成温度	耐熱試験
比較例30	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9492}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.0008}\text{O}_2$	0.0008	0.99	1050°C	228°C
実施例43	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.001}\text{O}_2$	0.001	0.99	1050°C	228°C
実施例44	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	0.99	1050°C	233°C
実施例45	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$	0.01	0.99	1050°C	233°C
実施例46	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$	0.03	0.99	1050°C	233°C
比較例31	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$	0.05	0.99	1050°C	234°C

【0072】

《実施例47～50および比較例32～33》

次に、元素MとしてCaを用いた場合において、活物質におけるCaの含有率(y値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例6と同様にして

、表 14 に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 14 に示す。

【0073】

【表 14】

	組成	y	1/z	焼成温度	耐熱試験
比較例32	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9492}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.0008}\text{O}_2$	0.0008	0.99	1050℃	236℃
実施例47	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.001}\text{O}_2$	0.001	0.99	1050℃	235℃
実施例48	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	0.99	1050℃	240℃
実施例49	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$	0.01	0.99	1050℃	240℃
実施例50	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$	0.03	0.99	1050℃	241℃
比較例33	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$	0.05	0.99	1050℃	240℃

【0074】

なお、各実施例で得られた電池と同様の電池の充放電サイクルを、3.0～4.2Vの電圧範囲で繰り返したところ、 $y < 0.001$ の範囲においては、サイクル特性の劣化が見られた。一方、 $0.03 < y$ の範囲においては、サイクル特性は改善されたが、異種元素の増加による容量低下が生じた。

【0075】

【発明の効果】

表 1～14 から明らかなように、各実施例では、酸素発生スペクトルのピーク温度が、各比較例に比べて、飛躍的に上昇した。以上のように、本発明によれば、Li量を過剰にした上で、原料混合物にMgを添加することにより、従来は採用することができなかった高温で原料混合物を焼成することが可能になり、生成物である正極活物質の結晶構造の安定性が顕著に向上する。従って、過充電時においても高い耐熱性を保持する非水電解質二次電池を得ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る非水電解質二次電池の一例の一部を切り欠いた斜視図である。

【符号の説明】

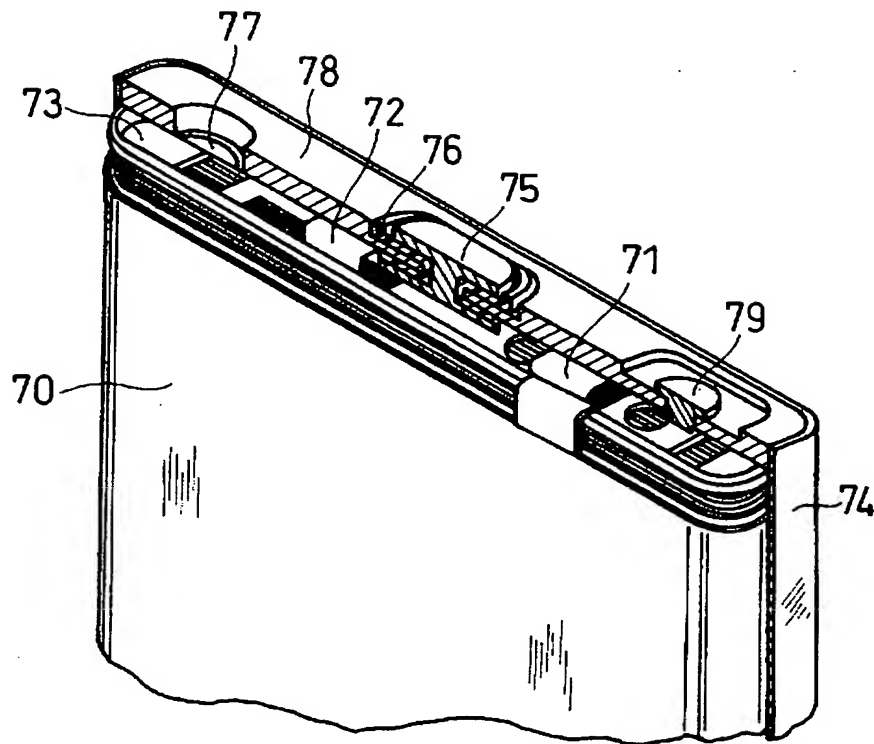
70 電極群

71 アルミニウム製正極リード

- 7 2 ニッケル製負極リード
- 7 3 ポリエチレン樹脂製の絶縁板
- 7 4 電池ケース
- 7 5 ニッケル製負極端子
- 7 6 絶縁材料
- 7 7 安全弁
- 7 8 封口板
- 7 9 アルミニウム製の封栓

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極活物質の結晶構造の安定性を向上させ、過充電時においても高い耐熱性を保持する非水電解質二次電池の提供を可能にする。

【解決手段】 (a) n_x モルのマグネシウム、 n_y モルの元素M（ただし、元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca よりなる群から選択される少なくとも1種）、 $n(1-x-y)$ モルのコバルト、および n_z モルのリチウムを含む原料混合物（ $0 < n$ ）を、 x 、 y および z が、(イ) $0.97 \leq (1/z) \leq 1$ 、(ロ) $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、および (ハ) $0.001 \leq y \leq 0.03$ を満たすように調製する工程、ならびに (b) 前記原料混合物を $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ で酸化雰囲気中で焼成する工程を有する非水電解質二次電池用正極活物質の製造法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 2 8 9 3		
受付番号	5 0 3 0 0 0 2 3 1 8 0		
書類名	特許願		
担当官	第五担当上席	0 0 9 4	
作成日	平成 1 5 年 1 月 1 0 日		

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月 9日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 0 2 8 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 . 8 2 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社